

4/7/3  
DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000867472

WPI Acc No: 72-27449T/197217

Polyamide compsn - contg copper halide/alkali metal halide complex  
additive to improve heat stability

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 72013540	B						197217 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6781021 A 19671219

Abstract (Basic): JP 72013540 B

The polyamide compsn contains 0.005-1, pref. 0.01-0.2 wt.% based on  
the polyamide of a complex formed from equimolar amts of a copper  
halide and an alkali metal halide.

Derwent Class: A23; E32

International Patent Class (Additional): C08G-000/00



がある。これらの錯化合物自身の厳密なる構造決定についてはそれぞれの場合についてなお十分な検討を必要とするが、これらが何れも、それぞれの組成成分の単なる混合物ないし共沈物でないことは特定の有機溶媒に対する溶解性およびポリアミドに配合したときの示差熱分析図の特徴などから明らかにされる。

ポリアミドに配合されるこれら銅錯化合物の量としてはポリアミドに対し通常0.005～1重量%が取られるが、特に0.01～0.2重量%がのぞましい。

本発明のハロゲン化第一銅とアルカリ金属ハロゲン化物よりなる錯化合物とポリアミドとの相互作用機構については十分明らかではないが、何れにせよその組成成分に対応するハロゲン化第一銅およびアルカリ金属ハロゲン化物を単に併用してポリアミドに配合した場合に比し、明らかにポリアミドに不溶の固体析出物は顕著に減少し、かつ熱安定性の増大が認められるのである。この事実が本発明の錯化合物が、その組成成分に対応するハロゲン化第一銅およびアルカリ金属ハロゲン化物とは異つたポリアミドへの溶解性および結合性をもつことに基くのであらうと考えられる。

本発明でいうポリアミドとは、一般に合成線状ポリアミドを意味し、各種ラクタム、各種ジアミンと各種ジカルボン酸、ω-アミノカルボン酸を重合ないし重縮合して得られる重合体およびこれらの共重合体、さらに上記ポリアミドを主成分とする共重合体ならびに重合体混合物を含む。

また本発明の組成物には他にビス、トリスあるいはテトラキス立体障害性フェノール誘導体、ペンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、あるいはベンゾチアゾール誘導体、亜リン酸もしくはリン酸のアルキルもしくはアリルエステルなどの抗酸化剤を併用してもよいし、また酸化チタンなどのツヤ消剤、カーボンブラックなどの顔料その他の添加剤を共存せしめてもよい。

本発明の組成物は成型品として極めて優れた熱安定性すなわち高温における酸化劣化に対する抵抗性を示し、その商品的価値を高めるのみでなく、成型工程特に紡糸工程においてポリアミドとの改良された相溶性により操業性を向上せしめるなどその実用上の意義は顕著である。

本発明の詳細は次の実施例に示されている。

#### 実施例 1

塩化カリウム74.6g(1モル)を800mlのジメチルホルムアミド中に懸濁させ攪拌しながら塩化第一銅9.9g(1モル)を少量ずつ添加する。反応が進むに従つて塩化カリウムおよび塩化第一銅はジメチルホルムアミドに溶解して行き反応混合物はほとんど透明になる。少量の不溶解物を分別した後、濾液を減圧濃縮して茶褐色の粉末状析出物を得る。これをイソプロパールで洗浄した後、室温で減圧乾燥する。得られた塩化第一銅-塩化カリウム錯化合物はアセトンに可溶であり、銅含有量の実測値は36.2%( $KCuCl_2$ に対する計算値36.6%)であつた。これに対して塩化第一銅と塩化カリウムの等モル混合物はアセトンに実質的に不溶であつた。

このようにして調製した塩化第一銅-塩化カリウム錯化合物を0.028重量%(銅としてポリアミド100万重量部当り100重量部)配合したポリ-ε-カプロアミドを290℃で溶融紡糸し、さらに4.0倍に延伸して36デニール-6フィラメントの延伸糸を得た。

この延伸糸を180℃の空気浴中で10時間加熱した後、加熱処理前の試料を基準として相対粘度(98%硫酸中、濃度1%、25℃)の保持率を測定したところ8.2%を示した。

#### 比較実施例 1

ポリ-ε-カプロアミドに塩化カリウム0.012重量%および塩化第一銅0.016重量%(銅としてポリアミド100万重量部当り100重量部)を単に併用配合し実施例1と同様に紡糸、延伸して得た延伸糸について同様に加熱処理した試料の相対粘度保持率は7.5%であつた。

上記の結果は塩化第一銅-塩化カリウム錯化合物が、その組成成分たる塩化第一銅および塩化カリウムを単に併用した場合に比してポリアミドに一層優れた熱安定性を付与することを示している。

#### 実施例 2

実施例1の方法で調製したヨウ化第一銅-塩化ナトリウム錯化合物を0.039重量%(銅としてポリアミド100万重量部当り100重量部)配合したポリ-ε-カプロアミドを実施例1と同様に紡糸延伸して得た試料を180℃の空気浴中で10時間加熱した後実施例1と同様に相対粘度保持率を測定したところ8.0%を示した。

#### 比較実施例

##### ポリ-

0.009

としてポ

部)を単

伸して得

料の相対

#### 実施例

##### 実施例

化カリウ

ポリアミ

合したポ

285℃

ール-6

この延

処理して

92%を

比較実施

ポリヘ

ム0.02

(銅とし

重量部)

糸、延伸

料の強力

実施例

#### 実施例

リウム錯

アミド1

たポリ-

## 比較実施例 2

ポリ-ε-カプロアミドに塩化ナトリウム 0.009重量%およびヨウ化銅 0.03重量% (銅としてポリアミド 100万重量部当り 100重量部) を単に併用配合し実施例 2 と同様に紡糸、延伸して得た延伸糸について同様に加熱処理した試料の相対粘度保持率は 7.4% であった。

## 実施例 3

実施例 1 の方法で調製したヨウ化第一銅-ヨウ化カリウム錯化合物を 0.056重量% (銅として 100万重量部当り 100重量部) 配合したポリヘキサメチレンアジバミドについて 285℃ で熔融紡糸し 4.8 倍に延伸して 3.6 デニール-6 フィラメントの延伸糸を得た。この延伸糸を 180℃ の空気浴中で 5 時間加熱処理して処理前後の強力保持率を測定したところ 92% を示した。

## 比較実施例 3

ポリヘキサメチレンアジバミドにヨウ化カリウム 0.026重量% およびヨウ化銅 0.03重量% (銅としてポリアミド 100万重量部当り 100重量部) を単に併用配合し、実施例 3 と同様に紡糸、延伸して得た延伸糸について加熱処理した試料の強力保持率は 8.6% であった。

## 実施例 4

実施例 1 の方法で調製した臭化第一銅-臭化カリウム錯化合物を 0.042重量% (銅としてポリアミド 100万重量部当り 100重量部) 配合したポリ-ε-カプロアミドを 290℃ で熔融紡糸

するに当り、80メッシュのサンドで濾過した場合 100時間経過後の濾上上昇率は 18% であった。

## 比較実施例 4

臭化カリウム 0.019重量%、および臭化第一銅 0.023重量% (銅としてポリアミド 100万重量部当り 100重量部) を単に併用配合したポリ-ε-カプロアミドでは実施例 4 と同条件で 100時間経過後の濾上上昇率は 38% に達した。実施例 4 と比較すると上記の結果は臭化第一銅-臭化カリウム錯化合物は、その組成成分たる臭化第一銅および臭化カリウムを単に併用配合した場合に比し、ポリアミドに対する溶解性が明らかに増大し不溶性の析出物を減少せしめることを示している。

## 特許請求の範囲

1. ポリアミドに対しハロゲン化第一銅とアルカリ金属ハロゲン化物との反応率が 1:1 のモル比から形成される錯化合物を 0.005~1重量パーセント添加してなることを特徴とするポリアミド組成物。

## 引用文献

- 25 特 公 昭37-14630  
特 公 昭38-22720  
英国特許 722724  
英国特許 922706  
英国特許 2705227

0 ml の  
ながら  
加する。  
七第一  
反応混  
物を濾  
末状析  
した後、  
一塩化  
銅含  
る計  
化第一  
ンに実  
  
化カリ  
ポリア  
合した  
紡糸し  
フィラ  
  
時間加  
相対粘  
保持率

0.012  
とし  
量部)  
延伸し  
試料の

錯化合  
物塩化カ  
プロアミ  
ドに  
ている。

臭一塩化  
銅として  
1部)配  
1と同様  
空気浴中  
で粘度保